

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283197

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/30

H01M 4/24

H01M 10/34

(21)Application number : 05-071609

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.03.1993

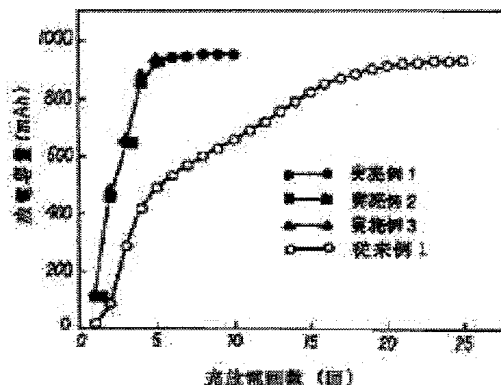
(72)Inventor : KOBAYASHI KOTARO  
TERAOKA HIDEYUKI  
YAMAGUCHI TAKITARO

## (54) SEALED NICKEL-HYDROGEN BATTERY AND ACTIVATION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate initial activation process in a sealed nickel-hydrogen battery, for which a hydrogen storage alloy is used, to shorten the time for initial activation, and to ensure high battery capacity from the initial stage after activation process.

CONSTITUTION: An electrolyte, for which the compound (boron sodium hydride) of boron hydride and alkaline metal is dissolved in a potassium hydroxide solution, is injected into a cylindrical battery container, in which an electrode group is stored, to manufacture a sealed nickel-hydrogen battery. The battery is left for no less than one hour in the atmosphere of no less than 30° C to carry out activation process. The amount of the compound of the boron hydride and the alkali metal, to be added, is preferably no less than 0.3 and no more than 1% in relation to the weight of a hydrogen storage alloy used for a hydrogen electrode. Higher battery capacity can thus be ensured while discharging voltage characteristic is improved.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] In a sealed type nickel hydride battery which comprises a separator which made a hydrogen pole which made a subject reversibly occlusion and a hydrogen storing metal alloy to emit for hydrogen, and a nickel oxide intervene between a nickel pole made into a subject, and these two poles, and an electrolysis solution, A sealed type nickel hydride battery by which a compound of boron hydride and an alkaline metal being included in at least one of an electrolysis solution, a separator, and the hydrogen poles.

[Claim 2] The sealed type nickel hydride battery according to claim 1 which is 0.3% or more of weight to weight of a hydrogen storing metal alloy which an addition of a compound of boron hydride and an alkaline metal uses for a hydrogen pole.

[Claim 3] The sealed type nickel hydride battery according to claim 2 which is 0.5% or more of weight to weight of a hydrogen storing metal alloy which an addition of a compound of boron hydride and an alkaline metal uses for a hydrogen pole.

[Claim 4] The sealed type nickel hydride battery according to any one of claims 1 to 3 which is 1% or less of weight to weight of a hydrogen storing metal alloy which an addition of a compound of boron hydride and an alkaline metal uses for a hydrogen pole.

[Claim 5] A method of activating a sealed type nickel hydride battery putting the sealed type nickel hydride battery according to any one of claims 1 to 4 on not less than 30 \*\* atmosphere after an assembly for 1 hour or more.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This inventions are a nickel hydride battery which has airtight structure and its activating method, and a thing concerning the method of activating the early stages of the cell beginning of using especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nickel hydride battery which consists of a hydrogen pole (negative electrode) which made the subject electrochemically occlusion and the hydrogen storing metal alloy to emit for hydrogen, and a nickel pole (anode) which made the nickel oxide the subject can expect large high capacity-ization as compared with the conventional nickel-cadmium battery. The nickel hydride battery can adopt the negative-electrode absorption

method which absorbs the oxygen gas which made capacity of the negative electrode larger than an anode like the nickel-cadmium battery, and was emitted with the anode with a negative electrode, and can sealing-ize a cell. However, since the hydrogen pole which made the hydrogen storing metal alloy the subject is extremely inferior in the electrochemical reaction in the beginning-of-using early stages of a cell, while the charge and discharge after a battery assembly are a number cycle, service capacity is in a small tendency. For this reason, it is necessary to raise the degree of initial activity of a hydrogen storing metal alloy so that high capacity may be obtained from the first stage after a battery assembly. There is the following as such an arts means.

1) After putting the hydrogen storing metal alloy itself on a high-pressure hydrogen atmosphere and performing occlusion and discharge of hydrogen, After putting the hydrogen pole which made the subject technical 2 hydrogen storing metal alloy used as an electrode using this hydrogen storing metal alloy on a high-pressure hydrogen atmosphere and performing occlusion and discharge of hydrogen, After carrying out the charge and discharge of the hydrogen pole which made the subject technical 3 hydrogen storing metal alloy assembled on a cell in an alkaline aqueous solution, the art assembled on a cell, however said 1 or 2 art, In order for there to be a risk of dealing with high-pressure hydrogen and also to make it not oxidize a hydrogen storing metal alloy or an electrode after being activated, there is also complicatedness of the process that it must be dealt with by an inert gas atmosphere. moreover -- even if the art of 3 performs transformation by the charge and discharge in the inside of an alkaline aqueous solution -- processes, such as after that, rinsing, and desiccation, -- a new oxide film will be formed in an electrode surface, and activity will fall.

[0003]Processing of the hydrogen storing metal alloy using the reducing agent as another arts means is considered. For example, it is reported by by processing a hydrogen storing metal alloy in the lye which added hypophosphite that the oxide film on the surface of a hydrogen storing metal alloy is removed, and increase and the degree of activation of service capacity become high. However, this has stopped only at removal of the oxide film on the surface of a hydrogen storing metal alloy, and it has not yet resulted in fundamental activation. In order to solve such a problem, where occlusion of a constant rate of hydrogen is beforehand carried out after a battery assembly (it charged), the method of putting a cell on a high temperature atmosphere is proposed (JP,H1-267966,A, JP,H2-301971,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, charge after a battery assembly, and the high-temperature-processing method of the above-mentioned cell has the complicatedness of the process of high temperature atmosphere \*\*\*\* further, and also it will still spend great time on activation. The issue which this invention tends to solve is making simple initial activation processing in the sealed type nickel hydride battery which used the hydrogen storing metal alloy. Time for initial activation is shortened and after activation is securing high cell capacity from the first stage.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A sealed type nickel hydride battery built over this invention in order to solve an aforementioned problem includes a compound of boron hydride and an alkaline metal in at least one of an electrolysis solution, a separator, and the hydrogen poles. Quantity in which a compound of boron hydride and an alkaline metal is included is 0.5% or more of weight more preferably 0.3% or more to weight of a hydrogen storing metal alloy used for a hydrogen pole. When the discharge voltage characteristic is taken into consideration,

quantity in which a compound of boron hydride and an alkaline metal is included has 1% or less of desirable weight. A method of activation concerning this invention puts said sealed type nickel hydride battery on not less than 30 \*\* atmosphere for 1 hour or more.

[0006]

[Function] It is thought that the mechanism of the activation in the early stages of a hydrogen storing metal alloy consists of destruction of the oxide film currently formed in the hydrogen storing metal alloy surface and formation of the catalytic activity point in the hydrogen storing metal alloy surface. The oxide film formed in the hydrogen storing metal alloy surface can be removed by charge (energization) or reducing agent processing. moreover -- dissolving elements other than nickel which constitutes a hydrogen storing metal alloy by formation of the catalytic activity point in the hydrogen storing metal alloy surface putting a crack into the hydrogen storing metal alloy surface, and making a new field form or dissolving the hydrogen storing metal alloy surface -- nickel -- it is obtained by making a rich layer form. The oxide film on the surface of a hydrogen storing metal alloy is removed by coming to complete this invention from these standpoints, and including the compound of the boron hydride and the alkaline metal which are reducing agents in at least one of an electrolysis solution, a separator, and the hydrogen poles. If temperature is furthermore added, disassembly of the compound of boron hydride and an alkaline metal will take place by this, hydrogen will be emitted, a crack will arise on the hydrogen storing metal alloy surface by this hydrogen generating, and a new field will be formed. Occlusion of the generated hydrogen is carried out into a hydrogen storing metal alloy, metal hydride is produced, the surface dissolution by alkali can be promoted, the surface can be dissolved in a short time, and nickel rich layer can be formed.

[0007] Thus, according to this invention, destruction of the oxide film formed in the hydrogen storing metal alloy surface and formation of the catalytic activity point in an alloy surface can be attained further simultaneously in a short time, and it is possible to obtain high capacity from an initial cycle. By using the reducing agent which is a compound of boron hydride and an alkaline metal, the dissolution of the lantern which influences the service capacity of a cell among the dissolutions of each element at the time of the hydrogen storing metal alloy dissolution can be controlled, and capacity lowering can be prevented. It is possible for a dissolution sludge not to be easily made due to work of the compound of the boron hydride and the alkaline metal which are reducing agents, and to keep gas absorption performance good moreover.

[0008]

[Example]

The hydrogen storing metal alloy which carried out specified quantity addition of Co, aluminum, and Mn was used for the misch metal and the Ni alloy which made the lantern with the subject one to working example 3 negative electrode. After this hydrogen storing metal alloy carries out the heating and dissolving of said each raw material in arc melting, it is obtained by carrying out machinery grinding to about 150-micrometer impalpable powder using a ball mill. This hydrogen storing metal alloy was kneaded with the solution of 1.0% of the weight of polyvinyl alcohol, and it was made paste state, dried after filling up a foaming nickel base object, and was considered as the hydrogen pole (negative electrode) by pressing to predetermined thickness. The nonwoven fabric separator made of nylon was made to intervene between the nickel poles (anode) of capacity 1000mAh which uses as an active material the nickel hydroxide produced with this hydrogen pole and conventional method, it wound so that an outermost periphery might become a hydrogen pole, and the electrode group was constituted. As a compound of boron hydride and an alkaline metal, sodium borohydride (working example 1), The electrolysis

solution in which the potassium hydroxide solution of 31 % of the weight of concentration was made to dissolve lithium borohydride (working example 2) and potassium borohydride (working example 3), respectively was poured into the cylindrical shape battery container which stored said electrode group, and the sealed type nickel hydride battery of AA size was produced. The addition of the compound of these boron hydride and an alkaline metal was made into 1.0% of weight to the weight of the hydrogen storing metal alloy used for a negative electrode. When adding the compound of boron hydride and an alkaline metal, you may add directly to a hydrogen pole other than above-mentioned working example, or may make it impregnated into a separator.

[0009]An equivalent amount of potassium hydroxide solutions of 31 % of the weight of concentration were poured into the cell assembled like conventional example 1 working example, and the sealed type nickel hydride battery of AA size was produced. On this cell, neither sodium borohydride nor lithium borohydride nor potassium borohydride is added.

[0010]The initial characteristic of the cell of above-mentioned working example and a conventional example was evaluated. Evaluation charged each cell by 1CmA (1000 mA) in 20 \*\* atmosphere for 1.5 hours, and was performed with service capacity when it discharged after 1-hour neglect until cell voltage similarly amounted to 1.0V in 1CmA (1000 mA). An evaluation result is shown in drawing 1. The cell of the conventional example 1 which has not added the compound of boron hydride and an alkaline metal in an electrolysis solution will carry out the about 25 cycle important point of the repetition of charge and discharge, by the time predetermined cell capacity appears. Each cell is made from nickel pole capacity regulation, in order to take airtight structure, but since the cell of the conventional example 1 has the low degree of activation of a hydrogen pole in the first stage, hydrogen pole capacity has turned into below nickel pole capacity.

Between about 25 cycles early charges and discharges, it becomes hydrogen pole capacity rule and cell capacity is low.

Each cell of working example which starts this invention to it was used as the early charge-and-discharge 5 cycle eye even though two to 3 early cycle had become hydrogen pole capacity rule, and predetermined cell capacity has appeared.

It turns out that the initial activation of a hydrogen pole is substantially brought forward as compared with the cell of the conventional example 1.

[0011]However, since capacity appears also by the cell concerning these this inventions, about 5 cycles must repeat charge and discharge, and need about 20 hours in the meantime. Then, the activating method initial capacity was further securable in a short time was examined. Since the effect is the same as a compound of boron hydride and an alkaline metal even if it adds any of sodium borohydride, lithium borohydride, and potassium borohydride so that drawing 1 may also show, Hereafter, the method of activating early concerning this invention is explained in detail as a compound of boron hydride and an alkaline metal about the cell which added sodium borohydride.

[0012]In the cell of working example 4 and comparative example working example 1, the quantity of the sodium borohydride added to a potassium hydroxide solution, It changed between 0.1 to 1.2% of weight to the weight of the hydrogen storing metal alloy used for a negative electrode, and the activation process of putting [ for 0.5 hour ] each cell on each temperature atmosphere (20 \*\*, 30 \*\*, 40 \*\*, 60 \*\*, and 80 \*\*) after an assembly for 5 hours for 3 hours for 1 hour was established.

[0013]After charging the cell in the conventional example 2 conventional example 1 by 0.1CmA (100 mA) for 15 hours, the activation process put on 60 \*\* atmosphere for one day was established.

[0014]The degree of initial activation of the cell which performed each above-mentioned activation was evaluated. After evaluation of the degree of initial activation neglects the cell after an activation process until it will be 20 \*\*, In 20 \*\* atmosphere, it charged by 1CmA (1000 mA) for 1.5 hours, and carried out with service capacity (namely, service capacity of an after-assembly 1 cycle eye) when it discharged after 1-hour neglect until cell voltage similarly amounted to 1.0V in 1CmA (1000 mA). First, drawing 2 shows the temperature of activation, and the relation of service capacity for every activation time about the case where the addition of sodium borohydride is made into 1.0%. From these, although there is a difference by activation time, by activation temperature being not less than 30 \*\* shows that the degree of initial activation improves. Even if activation time makes treatment temperature high, the degree of initial activation has it in 0.5 hour, and by making activation time into 1 hours or more shows that the degree of initial activation improves. [ insufficient ] Although it is thought that the addition of sodium borohydride and reduction of activation time can be aimed at by making activation temperature higher, Since there are a separator, packing of a battery container covering device, and a possibility of producing degradation of other battery construction elements, such as a nickel pole, further when activation is performed at an extreme elevated temperature (for example, not less than 100 \*\*), it adjusts suitably at the temperature of not less than 30 \*\*. Although the result of the conventional example 2 was not shown in drawing 2, the service capacity after activation is 850mAh, and activation was carried out mostly. However, by this method, the process of charging is required, about 40 hours is spent on the activation process of including the charging process concerned, and the loss on a production process is large. Next, drawing 3 shows the relation between a sodium borohydride addition and service capacity for every activation time about the case where activation temperature is 60 \*\*. From these, the addition of sodium borohydride is preferred and by making it to 0.5% or more more preferably shows that service capacity becomes large further 0.3% or more.

[0015]Drawing 4 investigates the discharge voltage characteristic in 1CmA based on the cell enough activated in working example 4 and the conventional example 2, and shows the influence which addition of sodium borohydride has on the discharge voltage characteristic. Although it is almost equivalent to the cell of the conventional example 2 which has not added sodium borohydride in the cell whose sodium borohydride addition is 1.0%, in the cell whose sodium borohydride addition is 1.2%, the fall of the voltage characteristic at the time of discharge is seen. 1% or less of the addition of these to sodium borohydride is desirable when the discharge voltage characteristic is taken into consideration.

[0016]Since it checked that the effect (internal pressure characteristic) which controls the inter-cell-pressure rise at the time of charge was excellent in the activating method concerning this invention as a result of improving the oxygen gas absorption performance in a hydrogen pole, the result is shown in Table 1. Internal pressure characterization used the test equipment which made a hole 1 mm in diameter in the bottom of a battery container, and attached the pressure sensor, and performed it by measuring inter cell pressure directly. The examination adopted the value when it charged by 1CmA (1000 mA) in 20 \*\* atmosphere for 1.5 hours as a test value. in addition -- in Table 1 -- the cell of the conventional example 1 -- charge and discharge -- tens cycle \*\*\*\*\* -- you made it activated by things and internal pressure was measured using that from which predetermined capacity came to be obtained. As shown in Table 1, compared with

the cell of the conventional examples 1 and 2, as for the cell by the activation method concerning this invention, improvement in the internal pressure characteristic is found substantially. The influence of a sodium borohydride addition is especially great, and if an addition is increased, improvement in the characteristic will be found.

[0017]

[Table 1]

	処理温度 (°C)	添加量 (%)	処理時間 (h)	内圧値 (kg/cm <sup>2</sup> )
実 施 例 4	40	1.0	5	3.1
	60	0.3	5	3.8
	60	1.0	5	3.1
	80	0.3	1	4.0
	80	0.3	5	3.9
	80	1.0	5	3.0
従 来 例 1				6.2
従 来 例 2				6.0

[0018]working example concerning above-mentioned this invention -- as a hydrogen storing metal alloy -- an AB<sub>5</sub> system, although the misch metal nickel-Co-aluminum-Mn alloy of the alloy was used, Misch metal nickel system hydrogen storing metal alloys other than this, a Ti-nickel system hydrogen storing metal alloy, a Ti-Zr system hydrogen storing metal alloy, a Ti-Fe system hydrogen storing metal alloy, a Ti-Mn system hydrogen storing metal alloy, a Zr-nickel system hydrogen storing metal alloy, a Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy, etc. can be used.

[0019]

[Effect of the Invention]The cell built over this invention as mentioned above can make simple initial activation processing in the sealed type nickel hydride battery which used the hydrogen storing metal alloy. In the activation method concerning this invention, time for initial activation can be shortened and after activation can secure high service capacity from the first stage. It becomes the cell which was excellent also in the internal pressure characteristic. Service capacity becomes still larger by making the addition of the compound of boron hydride and an alkaline metal into 0.5% or more of weight preferably 0.3% or more to the weight of the hydrogen storing metal alloy used for a hydrogen pole. in addition, the discharge voltage characteristic is also maintainable in the good state by boiling and making the addition of the compound of boron hydride and an alkaline metal into 1% or less of weight to the weight of the hydrogen storing metal alloy used for a hydrogen pole.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a curvilinear figure showing change of the service capacity accompanying progress of the initial charging and discharging cycle of the cell concerning working example of this invention, and the conventional cell.

[Drawing 2] It is a curvilinear figure showing the relation between the activation temperature in the cell which added sodium borohydride 1.0%, and the first service capacity after an assembly for every activation time.

[Drawing 3] It is a curvilinear figure showing the relation between the sodium borohydride addition at the activation temperature of 60 \*\*, and the first service capacity after an assembly for every activation time.

[Drawing 4] It is a curvilinear figure in which not having added sodium borohydride, or having changed the addition into, and showing the service capacity of a cell, and the relation of discharge voltage.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283197

(43)公開日 平成 6年(1994)10月 7 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/30	Z			
4/24	J	8520-4K		
10/34				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-71609

(22)出願日 平成 5年(1993) 3月30日

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿 2丁目 1番 1号

(72)発明者 小林 康太郎

東京都新宿区西新宿 2丁目 1番 1号 新神戸電機株式会社内

(72)発明者 寺岡 秀幸

東京都新宿区西新宿 2丁目 1番 1号 新神戸電機株式会社内

(72)発明者 山口 滝太郎

東京都新宿区西新宿 2丁目 1番 1号 新神戸電機株式会社内

(54)【発明の名称】 密閉形ニッケル-水素電池およびその活性化法

(57)【要約】

【目的】 水素吸蔵合金を用いた密閉形ニッケル-水素電池における初期活性化処理を簡略にできるようにする。また、初期活性化のための時間を短くし活性化処理後は初期から高い電池容量を確保する。

【構成】 水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物（水素化ホウ素ナトリウム）を水酸化カリウム水溶液に溶解した電解液を、電極群を収納した円筒形電池容器に注入し密閉形ニッケル-水素電池を作製した。この電池を 30℃以上の雰囲気中に 1 時間以上置く活性化処理を行なう。水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、好ましくは、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して 0.3%以上から 1%以下である。このようにすると、より高い電池容量を確保すると共に放電電圧特性も良好になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を主体とした水素極とニッケル酸化物を主体としたニッケル極とこれら両極の間に介在させたセパレータと電解液で構成される密閉形ニッケル-水素電池において、電解液、セパレータ、および水素極の少なくとも一つに、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を含むことを特徴とする密閉形ニッケル-水素電池。

【請求項2】水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して0.3%以上の重量である請求項1記載の密閉形ニッケル-水素電池。

【請求項3】水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して0.5%以上の重量である請求項2記載の密閉形ニッケル-水素電池。

【請求項4】水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して1%以下の重量である請求項1～3のいずれかに記載の密閉形ニッケル-水素電池。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の密閉形ニッケル-水素電池を、組立後に30℃以上の雰囲気中に1時間以上置くことを特徴とする密閉形ニッケル-水素電池の活性化法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、密閉構造を有するニッケル-水素電池およびその活性化法、殊に電池使用開始初期の活性化法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を主体とした水素極（負極）と、ニッケル酸化物を主体としたニッケル極（正極）とからなるニッケル-水素電池は、従来のニッケル-カドミウム電池と比較して大幅な高容量化を期待できる。さらに、ニッケル-水素電池は、ニッケル-カドミウム電池と同様に負極の容量を正極よりも大きくして正極で発生した酸素ガスを負極で吸収する負極吸収方式を採用し、電池を密閉化することが可能である。しかし、水素吸蔵合金を主体とした水素極は電池の使用開始初期における電気化学反応が極端に劣るので、電池組立後の充放電が数サイクルの間は放電容量が小さい傾向にある。このため、電池組立後、初期から高い容量が得られるよう、水素吸蔵合金の初期活性度を高める必要がある。そのような技術手段として、次のようなものがある。

1) 水素吸蔵合金自体を高圧の水素雰囲気中に置き水素の吸蔵・放出を行なった後、この水素吸蔵合金を使用して電極とする技術

2) 水素吸蔵合金を主体とした水素極を高圧の水素雰囲気中に置き水素の吸蔵・放出を行なった後、電池に組立て

る技術

3) 水素吸蔵合金を主体とした水素極をアルカリ水溶液中で充放電した後、電池に組立てる技術

しかし、前記1)、2)の技術は、高圧の水素を取り扱うという危険がある上、活性化後の水素吸蔵合金や電極を酸化させないようにするために、不活性ガス雰囲気を取り扱わなければならないという工程の煩雑さもある。また、3)の技術は、アルカリ水溶液中での充放電による化成を行なっても、その後、水洗、乾燥などの工程により、また新たな酸化膜が電極表面に形成され、活性度は低下してしまう。

【0003】また、別の技術手段として、還元剤を用いた水素吸蔵合金の処理が検討されている。例えば、次亜リン酸塩を添加したアルカリ液中で水素吸蔵合金を処理することにより、水素吸蔵合金表面の酸化膜が除去され放電容量の増大や活性化度が高くなることが報告されている。しかし、これは水素吸蔵合金表面の酸化膜の除去のみに留まっており、根本的な活性化には未だ至っていない。このような問題を解決するため、電池組立後あらかじめ一定量の水素を吸蔵させた（充電した）状態で、電池を高温雰囲気中に置く方法が提案されている（特開平1-267966号公報、特開平2-301971号公報）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記電池の高温処理方法は、電池組立後充電し、さらに高温雰囲気中という工程の煩雑さがある上、まだ、活性化に多大な時間を費やしてしまう。本発明が解決しようとする課題は、水素吸蔵合金を用いた密閉形ニッケル-水素電池における初期活性化処理を簡略にすることである。また、初期活性化のための時間を短くし活性化処理後は初期から高い電池容量を確保することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る密閉形ニッケル-水素電池は、電解液、セパレータ、および水素極の少なくとも一つに水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を含ませたものである。水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を含ませる量は、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上の重量である。尚、放電電圧特性を考慮すると、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を含ませる量は、1%以下の重量が望ましい。また、本発明に係る活性化の方法は、前記密閉形ニッケル-水素電池を30℃以上の雰囲気中に1時間以上置くことを特徴とするものである。

## 【0006】

【作用】水素吸蔵合金の初期における活性化の機構は、水素吸蔵合金表面に形成されている酸化膜の破壊と水素吸蔵合金表面における触媒活性点の形成からなっていると考えられる。水素吸蔵合金表面に形成された酸化膜

は、充電（通電）や還元剤処理により取り除くことができる。また、水素吸蔵合金表面における触媒活性点の形成は、水素吸蔵合金表面に亀裂を入れ新しい面を形成させたり、水素吸蔵合金表面を溶解させることにより、水素吸蔵合金を構成するNi以外の元素を溶解させNiリッチな層を形成させることにより得られる。本発明は、これらの見地から完成させるに至ったものであり、還元剤である水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を、電解液、セパレータ、および水素極の少なくとも一つに含ませておくことにより、水素吸蔵合金表面の酸化膜が除去される。さらに温度を付加すれば、これにより水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の分解が起こり水素を放出し、この水素発生により水素吸蔵合金表面にクラックが生じ新しい面が形成される。また、発生した水素が水素吸蔵合金中に吸蔵され、金属水素化物を生じ、アルカリによる表面溶解が促進され短時間で表面を溶解し、Niリッチ層を形成することができる。

【0007】このように本発明によれば、水素吸蔵合金表面に形成された酸化膜の破壊と合金表面における触媒活性点の形成を同時に、さらに短時間で達成することができ、初期サイクルから高い容量を得ることが可能である。さらに、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物である還元剤を用いることにより、水素吸蔵合金溶解時における各元素の溶解のうち、電池の放電容量に影響するランタンの溶解を抑制して容量低下を防止することができる。その上、還元剤である水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の働きにより溶解析出物ができにくく、ガス吸収性能を良好に保つことが可能である。

#### 【0008】

##### 【実施例】

##### 実施例1～3

負極には、ランタンを主体としたミッシュメタル・Ni合金にCo、Al、Mnを所定量添加した水素吸蔵合金を用いた。この水素吸蔵合金は、前記各原料をアーク溶解にて加熱溶解させた後、ボールミルを用いて150μm程度の微粉末に機械粉碎することにより得たものである。この水素吸蔵合金を1.0重量%のポリビニルアルコールの水溶液とともに混練してペースト状にし、発泡ニッケル基体に充填後乾燥し、所定厚みまでプレスすることにより水素極（負極）とした。この水素極と常法により作製した水酸化ニッケルを活物質とする容量1000mAhのニッケル極（正極）との間にナイロン製の不織布セパレータを介在させ、最外周が水素極になるように捲回して電極群を構成した。水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物として、水素化ホウ素ナトリウム（実施例1）、水素化ホウ素リチウム（実施例2）、水素化ホウ素カリウム（実施例3）を、濃度31重量%の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ溶解させた電解液を、前記電極群を収納した円筒形電池容器に注入し、AAサイズの密閉形ニッケル-水素電池を作製した。これら水素化ホ

ウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、負極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して1.0%の重量とした。なお、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を添加する場合、上記の実施例の他に、水素極に直接添加したり、セパレータ中に含浸させてもよい。

##### 【0009】従来例1

実施例と同様に組立てた電池に濃度31重量%の水酸化カリウム水溶液を同量注入してAAサイズの密閉形ニッケル-水素電池を作製した。この電池には、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウムのいずれも添加していない。

【0010】上記実施例、従来例の電池の初期特性を評価した。評価は、各電池を20℃の雰囲気において1CmA（1000mA）で1.5時間充電し、1時間放置後、同じく1CmA（1000mA）で電池電圧が1.0Vに達するまで放電した時の放電容量にて行なった。評価結果を図1に示す。水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物を電解液中に添加していない従来例1の電池は、所定の電池容量が出現するまでに充放電の繰り返しを約25サイクル要している。各電池は密閉構造を取るためにニッケル極容量規制で作ってあるが、従来例1の電池は、初期においては水素極の活性化度が低いために水素極容量がニッケル極容量以下になっており、初期の充放電約25サイクルの間は、水素極容量支配になって電池容量が低くなっている。それに対し、本発明に係る実施例の各電池は、初期の2～3サイクルこそ水素極容量支配になっているが、初期の充放電5サイクル目にして所定の電池容量が出現しており、従来例1の電池と比較して大幅に水素極の初期活性化が早まっていることがわかる。

【0011】しかし、これらの本発明に係る電池でも容量が出現するために約5サイクルは充放電を繰り返さなければならず、この間、約20時間を必要とする。そこで、さらに短時間で初期容量を確保できる活性化法を検討した。図1からもわかるように、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物として、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウムのいずれを添加しても、その効果は同様であるので、以下、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物として、水素化ホウ素ナトリウムを添加した電池について、本発明に係る初期の活性化法を詳細に説明する。

##### 【0012】実施例4、比較例

実施例1の電池において、水酸化カリウム水溶液に添加する水素化ホウ素ナトリウムの量を、負極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して0.1%から1.2%の重量の間で変え、組立後に、各電池を20℃、30℃、40℃、60℃、80℃の各温度雰囲気にて0.5時間、1時間、3時間、5時間置く活性化処理工程を設けた。

##### 【0013】従来例2

従来例1における電池を0.1CmA（100mA）で

10

30

40

50

15時間充電した後、60℃の雰囲気中に1日間置く活性化処理工程を設けた。

【0014】上記各活性化処理を施した電池の初期活性化度を評価した。初期活性化度の評価は、活性化処理工程後の電池を20℃になるまで放置した後、20℃の雰囲気において1CmA（1000mA）で1.5時間充電し、1時間放置後、同じく1CmA（1000mA）で電池電圧が1.0Vに達するまで放電した時の放電容量（すなわち組立後1サイクル目の放電容量）にて行なった。まず、図2は、水素化ホウ素ナトリウムの添加量を1.0%とした場合について、活性化処理の温度と放電容量の関係を活性化処理時間ごとに示したものである。これらから、活性化処理時間による差はあるものの、活性化処理温度を30℃以上とすることにより初期活性化度が向上することがわかる。また、活性化処理時間が0.5時間では、処理温度を高くしても初期活性化度は不十分であり、活性化処理時間を1時間以上とすることにより初期活性化度が向上することがわかる。活性化処理温度をより高くすることにより、水素化ホウ素ナトリウムの添加量や活性化処理時間の低減を図れると考えられるが、極端な高温（例えば100℃以上）で活性化処理を行なうと、セパレータや電池容器蓋部のパッキン、さらにはニッケル極など他の電池構成要素の劣化を生じるおそれがあるので、30℃以上の温度で適宜調整する。尚、図2には従来例2の結果を示していないが、活性化処理後の放電容量は850mAhで、ほぼ活性化はされていた。しかし、この方法では充電するという工程が必要であり、当該充電工程を含む活性化処理工程に約40時間を費やしており、生産工程上の損失が大きい。次に、図3は、活性化処理温度を60℃とした場合について、水素化ホウ素ナトリウム添加量と放電容量の関係を活性化処理時間ごとに示したものである。これら\*

\*から、水素化ホウ素ナトリウムの添加量は、好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上にすることにより、一層放電容量が大きくなることがわかる。

【0015】図4は、実施例4および従来例2において十分活性化された電池をもとに、1CmAにおける放電電圧特性を調べ、水素化ホウ素ナトリウムの添加が放電電圧特性に与える影響を示したものである。水素化ホウ素ナトリウム添加量が1.0%の電池では、水素化ホウ素ナトリウムを添加していない従来例2の電池とほぼ同等であるが、水素化ホウ素ナトリウム添加量が1.2%の電池では、放電時の電圧特性の低下が見られる。これらから、水素化ホウ素ナトリウムの添加量は、放電電圧特性を考慮すると1%以下が望ましい。

【0016】また、本発明に係る活性化法では、水素極における酸素ガス吸収性能を高められる結果、充電時の電池内圧上昇を抑制する効果（内圧特性）が優れることを確認できたので、その結果を表1に示す。内圧特性評価は、電池容器の底に直径1mmの穴を開けて圧力センサを取り付けた試験装置を使用し、電池内圧を直接測定することにより行なった。試験は、20℃の雰囲気において1CmA（1000mA）で1.5時間充電した時の値を試験値として採用した。尚、表1において従来例1の電池は、充放電を数十サイクル繰り返すことにより活性化させ、所定の容量が得られるようになったものを用いて内圧を測定した。表1からわかるように、本発明に係る活性化方法による電池は、従来例1、2の電池と比べ、大幅に内圧特性の向上が見られる。中でも水素化ホウ素ナトリウム添加量の影響が大きく、添加量を多くすれば特性の向上が見られる。

【0017】

【表1】

	処理温度 (℃)	添加量 (%)	処理時間 (h)	内圧値 (Kg/cm <sup>2</sup> )
実施例4	40	1.0	5	3.1
	60	0.3	5	3.8
	60	1.0	5	3.1
	80	0.3	1	4.0
	80	0.3	5	3.9
	80	1.0	5	3.0
従来例1				6.2
従来例2				6.0

【0018】上記本発明に係る実施例では水素吸蔵合金としてAB<sub>5</sub>系合金のミッシュメタル-Ni-Co-A1-Mn合金を用いたが、これ以外のミッシュメタル-

Ni系水素吸蔵合金や、Ti-Ni系水素吸蔵合金、Ti-Zr系水素吸蔵合金、Ti-Fe系水素吸蔵合金、Ti-Mn系水素吸蔵合金、Zr-Ni系水素吸蔵合

金、Mg-Ni系水素吸蔵合金なども用いることができる。

#### 【0019】

【発明の効果】以上のように本発明に係る電池は、水素吸蔵合金を用いた密閉形ニッケル-水素電池における初期活性化処理を簡略にすることができる。また、本発明に係る活性化方法では、初期活性化のための時間を短くし活性化処理後は初期から高い放電容量を確保することができる。さらに、内圧特性も優れた電池になる。水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量は、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して0.3%以上、好ましくは0.5%以上の重量とすることにより、放電容量は一層大きくなる。加えて、水素化ホウ素とアルカリ金属との化合物の添加量を、水素極に用いる水素吸蔵合金の重量に対して1%以下の重量にすることにより、\*

\* 放電電圧特性も良い状態に維持することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

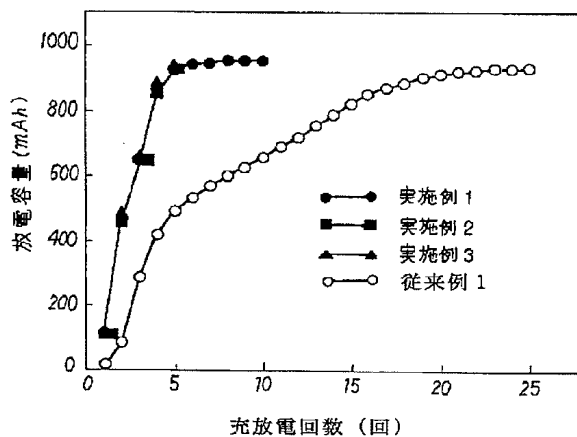
【図1】本発明の実施例に係る電池と従来の電池の初期充放電サイクルの経過に伴う放電容量の変化を示した曲線図である。

【図2】水素化ホウ素ナトリウムを1.0%添加した電池における活性化処理温度と組立後最初の放電容量の関係を活性化処理時間ごとに示した曲線図である。

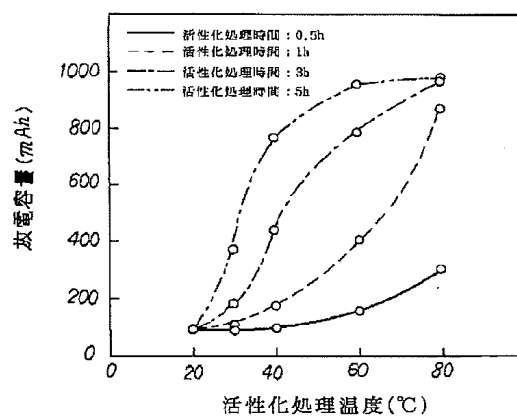
【図3】活性化処理温度60℃における水素化ホウ素ナトリウム添加量と組立後最初の放電容量の関係を活性化処理時間ごとに示した曲線図である。

【図4】水素化ホウ素ナトリウムを添加していないかまたは添加量を変えて、電池の放電容量と放電電圧の関係を示した曲線図である。

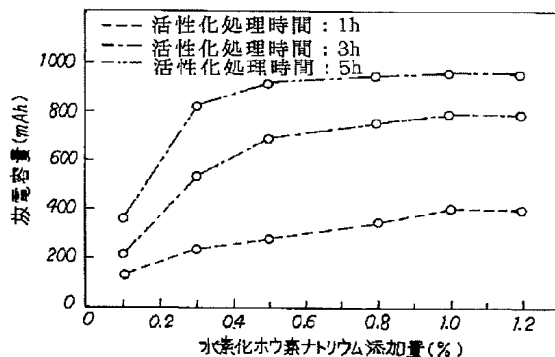
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

